

#4 IPS

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

11 N° de publication :
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction).

2.230.794

21 N° d'enregistrement national.

(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

74.18092

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

THE BRITISH LIBRARY

23 MAY 1975

1^{re} PUBLICATION

SCIENCE REFERENCE LIBRARY

- 22 Date de dépôt 24 mai 1974, à 15 h 30 mn.
- 41 Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 51 du 20-12-1974.
- 51 Classification internationale (Int. Cl.) D 06 p 5/12, 3/00//C 08 g 30/00.
- 71 Déposant : Société dite : SUBLISTATIC HOLDING SA. Société par actions, résidant en
Suisse.
- 73 Titulaire : *Idem* 71
- 74 Mandataire : André Casanova.
- 54 Procédé de coloration de surfaces rigides revêtues ou à base de résines époxy, par transfert
à sec.
- 72 Invention de :
- 33 32 31 Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée en Suisse le 24 mai 1973, n. 7.404/73
au nom de la demanderesse.*

BEST AVAILABLE COPY

La présente invention concerne un procédé permettant de colorer, c'est-à-dire aussi bien teindre qu'imprimer, les surfaces métalliques ou rigides.

Elle permet notamment d'effectuer, sans l'intervention d'un véhicule liquide, le transfert de colorants d'un support auxiliaire à la matière à colorer, le cas échéant avec reproduction fidèle de motifs monochromes ou polychromes préalablement déposés sur ce support.

On sait que le procédé du brevet français N° 1 223 330, qui procède au transfert de colorants sublimables par chauffage à environ 200°C, est propre à l'impression de matières synthétiques de polyester ou de polyamides, voire de polyacrylonitrile, c'est-à-dire celles connues pour leur affinité aux colorants vaporisables ou sublimables utilisés.

Or, la Demanderesse a trouvé qu'il était possible d'améliorer les solidités de telles impressions et d'obtenir des impressions sur d'autres matières que celles citées ci-dessus en faisant passer un dessin d'un support provisoire inerte, en papier ou en métal par exemple, sur des matériaux métalliques ou rigides constitués par ou revêtus de résines époxy, par exemple sur des surfaces enduites ou imprégnées de telles résines. Le présent procédé concerne donc l'impression de surfaces constituées par un film, un enduit ou un revêtement, continu ou non, en résines époxy.

Le procédé de la présente invention est caractérisé par le fait qu'on met en contact le matériau métallique ou rigide à colorer, qui porte des résines époxy, avec un support provisoire inerte, de préférence une feuille de papier ou d'aluminium, qui porte un ou plusieurs colorants vaporisables ou sublimables, et qu'on chauffe le tout à une température à laquelle le ou les colorants à transférer vaporisent ou subliment à au moins 60 % en moins d'une minute, (de préférence entre 140°C et 300°C) pendant le temps nécessaire au transfert du ou des colorants du support provisoire à la surface à décorer, qu'on sépare ensuite dudit support. La séparation se fait de préférence avant que l'ensemble ait refroidi. Les colorants utilisables sont ceux dont au moins

60 % vaporisent ou subliment en moins de 60 secondes dans le domaine de température considéré, entre autres les colorants de dispersion.

Chimiquement, ces colorants font pour la plupart
5 partie d'une des classes suivantes :

Nitro-arylamines, quinophtalones, azoïques, mono et bis-azoïques, anthraquinoniques, styryliques, éventuellement même des indigoïdes et thio-indigoïdes.

Ils contiennent en général un groupe aminé, avec
10 ou sans substituant, et ne contiennent pas de groupe sulfonique solubilisant. (Voir par exemple le brevet français N° 1 575 069 qui décrit la préparation de supports provisoires utilisables dans le procédé de la présente invention).

La coloration proprement dite s'effectue, selon le
15 présent procédé, en appliquant la face imprimée du support provisoire sur la surface à décorer et en chauffant le tout à une température à laquelle le ou les colorants à transférer vaporisent ou subliment à au moins 60 % en moins d'une minute, pendant le temps nécessaire (en général, quelques
20 secondes à quelques minutes) au transfert du ou des colorants du support provisoire à la surface à décorer, qu'on sépare ensuite du support provisoire.

Pour certaines résines époxy, il est préférable d'effectuer la séparation du support provisoire d'avec la
25 surface décorée aussitôt après le transfert, sans attendre que l'ensemble ait refroidi, afin de faciliter le décollement du support provisoire.

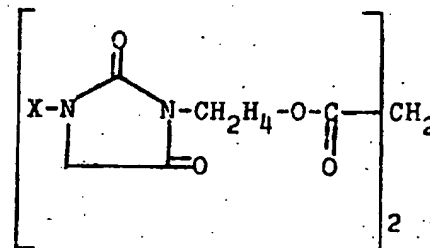
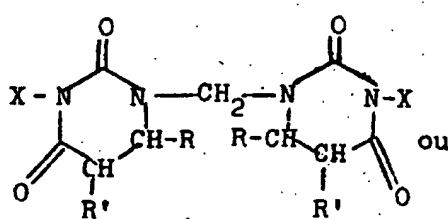
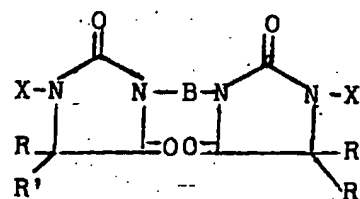
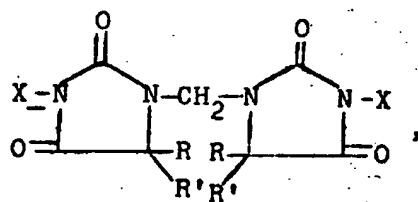
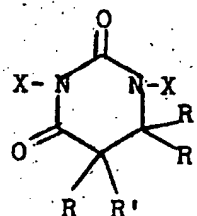
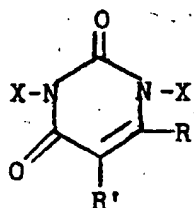
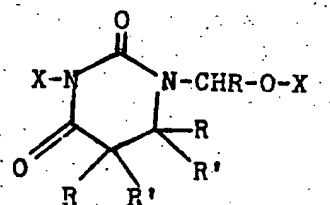
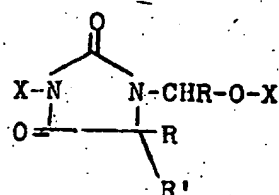
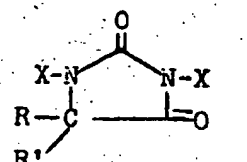
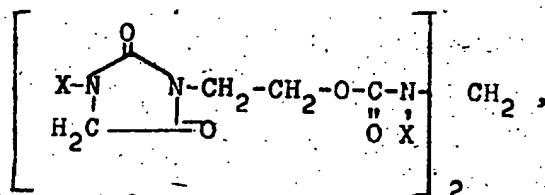
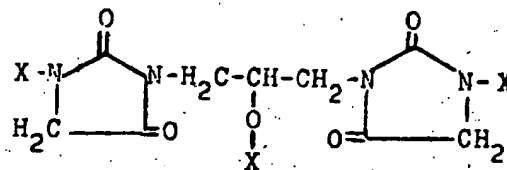
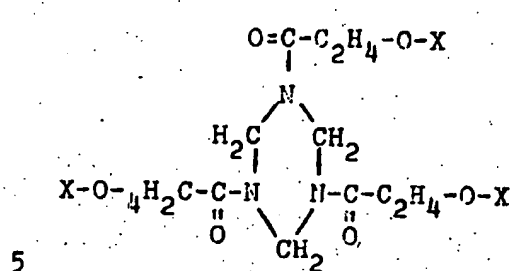
Par transfert on obtient ainsi la reproduction fidèle du motif qui présente en général une plus grande
30 solidité à la resublimation qu'un motif transféré sur du polyester, par exemple.

L'intérêt du présent procédé est évident :
il permet d'obtenir des impressions aux couleurs brillantes, résistant aux frottements, aux solvants et résistant davan-
35 tage à la resublimation des colorants que des revêtements de polyester, sur toute surface sur laquelle il est possible de faire adhérer un revêtement époxy, telle une surface de métal, de céramique, de ciment, d'ardoise, de béton, de verre, ou même de bois ou sur toute autre matière pou-

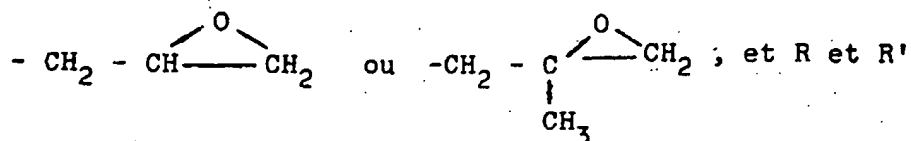
Les polyépoxydes pouvant être colorés selon l'invention peuvent être très divers, tels ceux dont le ou les groupes époxy sont liés à des restes aliphatiques ou hétérocycliques. Ils peuvent être condensés avant leur application sur le substrat ou directement sur ce dernier, à l'aide des durcisseurs connus (polyamines ou polyacides). On peut aussi faire réagir un polyépoxyde avec des thiocyanates ou des dérivés de la thio-urée, en particulier avec un produit de

$$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{N} \quad \text{N}-\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1} \\ \mid \quad \quad \mid \\ \text{R}_1 \quad \quad \text{R}_2 \end{array}$$
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$$

35 (formules page suivante)



B étant un reste aliphatique, X désignant le reste



5 représentant chacun l'hydrogène ou un reste alcoyle ayant moins de 5 atomes de carbone ; citons également les glycidyl-uréthanes et les produits de réaction de polyépoxydes et d'époxy-silicones contenant au moins deux fonctions époxy par molécule.

Il peut s'agir de copolymères, comme les copoly-
 10 mères de polyépoxydes avec des bis-imides ou avec le produit de réaction d'une diamine et d'un bis-imide ou de l'anhydride trimellitique, ou comme par exemple les méthacrylates ou acrylates de glycidyle copolymérisés avec des composants éthyléniques, ou des monomères acryliques copolymérisés
 15 avec un produit de réaction à terminaison hydroxylique d'un diphénol et d'une résine époxy, ou des composés polyglycidyliques sur lesquels on a greffé de l'acide acrylique ou méthacrylique en présence ou en l'absence de catalyseurs basiques.

Il peut s'agir également de résines époxy modi-
 20 fiées par divers groupes, comme l'ester acétyl-acétique, ou réticulées, par exemple avec des copolymères d'acides carboxyliques α, β -insaturés ou de leurs anhydrides et de composés à insaturation éthylénique, la m-tolylène-diamine, des résines à terminaison carboxylique ou hydroxy-phénolique,
 25 des acides et anhydrides dicarboxyliques (de préférence saturés linéaires et contenant moins de 22 atomes de carbone par molécule), des polyanhydrides polymères, ou des anhydrides d'acides polycarboxyliques, certains composés à atome d'azote tertiaire, les dicyano-diamides, des acétyl-acétonates
 30 métalliques, etc...

Citons également des polyépoxydes de haut poids moléculaire obtenus par homopolymérisation ou par copoly-
 mérisation de monomères époxydiques différents, tels des oxydes d'alkylènes substitués ou non (oxyde d'éthylène,
 35 propylène, 1- ou 2-butène, isobutylène, 1-hexène, cyclohexène, styrène, éthers glycidiques de phénols et bisphénols) ou des époxydes insaturés ou halogénés (éther glycidique d'allyle,

oxyde de vinyl-cyclohexène ou de butadiène, épichlorhydrine, etc...). Les catalyseurs de polymérisation appropriés les plus connus sont des composés hydrocarbonés de zinc.

Il s'agit généralement de résines dont l'équi-
5 valent époxyde varie entre 500 et 1000, de préférence entre 850 et 950. Citons, par exemple, les produits commercialisés sous l'appellation Araldite GT 7004, GT 6074, 6084 ou 6071, par exemple par la Maison CIBA-GEIGY, ou encore les produits commercialisés par les firmes HERBOL, FERRO CORP.'s FRIT Div.,
10 INMONT CORP., DUPONT (FLINTFLEX), PARBOIL.

On utilise généralement des solutions de résines époxy dans un ou plusieurs solvants inertes vis-à-vis de la résine. Par résines époxy, on entend dans la présente invention aussi bien la résine après durcissement que ses précur-
15 seurs (monomères ou prépolymères correspondants), exempts de durcisseurs, ces derniers pouvant éventuellement être transférés simultanément ou après la ou les matières colorantes, de sorte que la résine proprement dite est formée directement sur le matériau à décorer.

20 Le durcissement des résines précitées peut être favorisé par la présence de catalyseurs acides ou basiques, tels les halogénures métalliques d'acides de Lewis, des acides minéraux forts, des acides sulfoniques à chaîne aliphatique saturée, ou aromatique, des acylates ou des
25 alcoxydes d'étain, des hydroxydes alcalins ou des amines tertiaires.

Lorsqu'il est choisi parmi les produits transférables en même temps que les colorants, tels certains anhydrides d'acides, le durcisseur peut être appliqué sur
30 le même support provisoire que ces derniers.

Dans certains cas, l'addition d'un catalyseur ou d'un durcisseur peut même se révéler inutile. Lorsque le durcissement du revêtement, consécutif ou non à l'addition de durcisseur (agent de réticulation) ou de catalyseur de
35 polymérisation, est favorisé par un traitement à chaud, ce dernier peut être effectué, au moins en partie, en même temps que le transfert des colorants.

L'application d'un revêtement époxy peut être réalisée sur les matériaux rigides ou métalliques grâce à

n'importe quelle technique connue dans la plastification de surface, par exemple à la brosse, par immersion (en particulier par autophorèse dans le cas de surfaces métalliques), en l'appliquant sous forme de vernis, par exemple au rouleau (coil-coating), ou en l'appliquant sous forme de poudre, par exemple par giclage électrostatique, fluidisation, aspersion ou pulvérisation.

Ce revêtement peut être teinté (par addition par exemple de TiO_2 , de jaune de cadmium ou de ZnCO_3) ou bien transparent, ce qui permet, surtout dans le cas de substrats métalliques ou métallisés, au fini du métal d'apparaître à travers lui, que ce fini soit brillant, mat, ou autre. Suivant l'utilisation du matériau décoré, ce revêtement doit avoir un coefficient de dilatation ajusté à celui du matériau de base.

On augmente ainsi l'attrait de revêtements déjà utilisés pour leurs qualités décoratives sur toutes sortes d'objets de grande consommation : radiateurs, réfrigérateurs et autres appareils ménagers, meubles en acier, panneaux de décoration intérieurs ou extérieurs, jouets, emballage et conditionnement de produits alimentaires ou cosmétiques, etc... Le poli du revêtement reste sans défaut, même aux endroits imprimés, rendant inutile une application postérieure de vernis incolore.

Des objets cylindriques peuvent être ainsi décorés aussi bien que des objets plans, par exemple des boîtes de conserve en aluminium, des capsules pour bouteilles, des tubes et récipients métalliques destinés à contenir des cosmétiques, des récipients de verre destinés à contenir par exemple des boissons gazeuses et consolidés par un revêtement époxy, des matériaux composites stratifiés, par exemple pour dalles et panneaux décoratifs, des objets en matière plastique revêtus par placage d'une couche métallique.

Le transfert peut être effectué sur les appareillages les plus divers. Pour décorer des objets empilables, comme des plaques métalliques, des carrelages, des panneaux de verre, etc..., il est possible de placer une superposition de ces objets alternant avec un support provisoire approprié, dans une enceinte chauffée. Il est possible de décorer un

objet fixe, tel un panneau de bois déjà fixé au mur, grâce à un pistolet à air chaud. Cet appareillage est d'autant plus satisfaisant que la surface à décorer n'est pas parfaitement lisse. Il est également possible de procéder au transfert grâce à un appareillage spécial qui peut être ajouté à une chaîne de fabrication, déjà existante, comprenant des machines formant les objets à décorer et même les remplissant dans le cas du conditionnement de produits alimentaires ou cosmétiques.

10 La surface à décorer peut être préchauffée. Par exemple, le transfert peut être effectué à la fin de l'opération de durcissement du revêtement époxy, lorsque cette dernière est réalisée directement sur l'objet à traiter.

Le procédé de la présente invention trouve donc
15 des applications intéressantes dans de multiples domaines : décoration intérieure et extérieure de bâtiments, décoration de mobilier, de jouets et autres objets finis en bois, en métal, en matières synthétiques métallisées, en céramique ainsi que la décoration de récipients pour produits alimentaires,
20 de droguerie, détergents, cosmétiques, ou même dans le domaine artistique. Les avantages sont multiples et varient d'une application à l'autre. Aussi, le fait d'opérer à sec permet de traiter en une seule opération tout le pourtour d'objets cylindriques et analogues, sans observer un temps de séchage
25 entre chaque couleur. Dans ce cas, le présent procédé peut être mis en oeuvre sur des presses connues équipées, par exemple, d'une paire de rouleaux élastiques distants et destinés à guider sur une plaque rigide, en la serrant, un objet pouvant rouler sur ces rouleaux en les serrant, d'une matrice chauffée
30 placée dans une plaque supérieure, ainsi que d'une feuille portant un motif transférable à chaud sur l'objet qui roule sous la matrice.

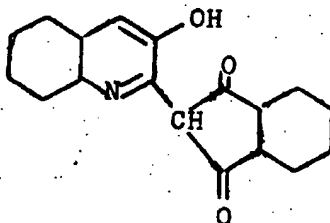
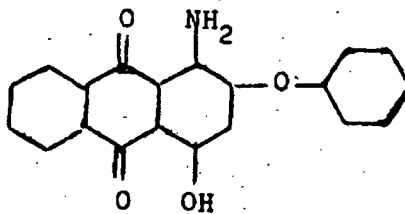
Dans les exemples non limitatifs suivants, les parties et pourcentages s'entendent, sauf mention contraire,
35 en poids et les températures en degrés Celsius.

EXEMPLE 1 :

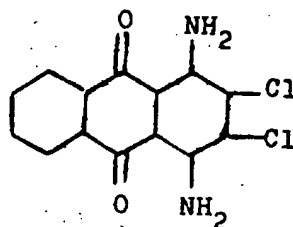
On dispose d'une plaque métallique portant un revêtement obtenu électrostatiquement à partir de poudre d'Araldite GT 6084 et de durcisseur HT 2833 (19 g pour 50 g d'Araldite).

On la met en contact avec une feuille de papier portant une impression réalisée avec des colorants de dispersion de formule :

5



10



On chauffe l'ensemble à 230°C pendant 30 secondes, on sépare aussitôt la feuille de papier de la plaque métallique et on laisse refroidir. On obtient des impressions nettes, vives et très brillantes, la lumière étant réfléchie par le métal à travers la couche imprimée transparente ; elles présentent, de plus, une bonne résistance à la resublimation ainsi qu'aux solvants.

On obtient des impressions sur métal présentant une résistance aussi satisfaisante à la resublimation, aux solvants, aux chocs et aux frottements, avec un revêtement composé d'un mélange de résines époxy avec un copolymère de styrène-maléate ou avec une composition contenant 3 parties de plastifiant pour 100 parties d'un copolymère de styrène-fumarate dont la teneur en styrène peut varier de 70 à 95 %. Le revêtement ainsi composé est épais de 25 microns environ, non collant,

dur et transparent ; la teneur en résine époxy peut varier de 3 à 14 % du poids total du revêtement. Ce dernier est réalisé à partir d'une solution dans le xylène, la méthyl-éthyl-cétone ou le diméthylformamide ou à partir d'une dispersion aqueuse, sur une plaque d'acier épaisse de 0,635 mm, ou d'étain épaisse de 0,250 mm, puis séché et traité à 150°C pendant une heure. On a traité de la même manière une boîte de conserve destinée au conditionnement de fruits, avec un film de la composition indiquée ci-dessus, épais de 7,5 microns, chauffé à 200°C pendant 10 minutes.

On peut également imprimer un revêtement époxy opaque, pigmenté en blanc, par exemple, contenant 25 g de bioxyde de titane pour 50 g d'ARALDITE, ou encore un mélange à parties égales de TiO_2 et d'une composition contenant 50 % d'un copolymère constitué par 45 % de maléate pour 55 % de styrène, ainsi qu'un tiers en poids de plastifiant et 1/6 de résine époxy. Cet émail est appliqué à partir d'une solution dans le xylène, sur une plaque de tôle d'acier, en un film de 35 microns, puis traité à 180°C pendant 30 minutes. Des impressions de même qualité peuvent de même être obtenues sur des surfaces métalliques revêtues d'une laque à base de ZnCO_3 . On disperse 5 parties de ZnCO_3 dans 100 parties d'une laque contenant 30 % de résine époxy-phénolique dont la teneur en motifs époxydiques est de 70 % pour 30 % de motifs phénoliques, et, après avoir ajusté la viscosité de manière appropriée, on enduit une feuille de tôle avec cette préparation et on la soumet à un traitement à chaud. Les surfaces métalliques ainsi traitées peuvent être mises en contact avec des aliments et stérilisées sans qu'il y ait apparition de phénomènes de corrosion ou de produits toxiques. On a obtenu des résultats assez semblables en utilisant une laque contenant 37 % de résine époxy-urée-formaldéhyde.

Des impressions par transfert satisfaisantes par leur résistance aux chocs, aux frottements, à l'action des alcalis ou de l'eau ont été obtenues sur une plaque de fer ou d'acier parkérisé. Cette dernière a été immergée dans une solution dans le xylène ou dans la méthyl-isobutyl-cétone d'un produit de condensation de diépoxy-dicyclopentadiène et d'acide adipique (ou ricinoléique, oléique ou linoléique),

puis séchée à l'air et traitée à 160-170°C pendant une durée allant de 30 minutes à 2 heures. On a imprimé de même des surfaces de magnésium, d'aluminium, (telles celles qui sont utilisées en carrosserie dans l'industrie automobile) ; les impressions obtenues résistent aux intempéries, à la corrosion, aux solvants tout en étant brillantes. Avant d'être décorées par transfert, ces surfaces sont traitées avec une composition à base de solvant organique contenant de 25 à 45 parties de résine époxy pour 100 parties d'un copolymère acrylate-styrène. Ainsi, on applique par pulvérisation sur une tôle de fer ou d'aluminium une composition préparée à partir d'une dispersion dans le xylène d'une poudre contenant 200 parties d'oxyde de titane pour 100 parties d'un copolymère contenant 55 parties de styrène, 20 parties d'acide méthacrylique et 25 parties d'acrylate de butyle, et pour 30 parties de résine époxy, et à partir d'une solution dans le xylène de 150 parties d'un polycondensat de mélamine-formol. On traite aux infrarouges à 130°C pendant 30 minutes. La surface est alors prête pour le transfert. On obtient des impressions ayant les mêmes solidités si on utilise, pour 30 parties de résine époxy, 100 parties d'un copolymère ne contenant pas de styrène mais 25 parties d'acide méthacrylique pour 75 parties d'acrylate de butyle, ou si on utilise 91 parties d'un copolymère contenant 48 parties de styrène pour 17,5 parties d'acide méthacrylique et 25,5 parties de méthacrylate de méthyle, ou encore si on utilise 30 parties d'un copolymère contenant 12 parties de styrène pour 16 parties d'acide méthacrylique et 2 parties d'acrylate de butyle.

On obtient des impressions sur métal présentant une bonne tenue au pliage, une bonne résistance à l'arrachage et aux produits chimiques, si on imprime par transfert à l'aide d'un papier (décrit à l'exemple 1) des surfaces de métal prétraitées de la manière suivante : on applique un revêtement de 35 microns d'épaisseur sur une feuille d'acier galvanisée SENDZIMIR (épaisseur 0,75 mm), préalablement traitée au phosphate de zinc. Ce revêtement est constitué par 70 parties d'une glycidyl-1 (8-glycidyloxy-n-propyl)-3 diméthyl-5,5 hydantoïne sur laquelle a été greffé de l'acide acrylique (à raison de 43 parties d'acide pour 100 parties

de monomère glycidylque), et 30 parties d'acrylate de butyle. Puis on irradie sous atmosphère d'azote avec un faisceau d'électrons d'une intensité de 2 mégarads par seconde.

EXEMPLE 2 :

- 5 On pulvérise sur un panneau de bois vertical une solution constituée par 30 % d'Araldite[®] 3630 et 3 % de durcisseur HT 2833 dans 67 % de méthyl-éthyl-cétone. On sèche à l'air à 70°C pendant 2 minutes.

- 10 On applique sur la surface de bois encore légèrement collante une feuille de papier semblable à celle citée à l'exemple 1 et on chauffe l'ensemble grâce à un canon à air chaud réglé à 200°C environ. On maintient le papier sur le panneau avec un rouleau, et on le décolle du panneau de bois au fur et à mesure du passage du canon à air chaud.

- 15 On obtient de bons résultats en appliquant un mélange de 40 parties d'ester bis(N-glycidyl-diméthyl-5,5-hydantoïnyl-3-hydroxy 2')n-propylique de l'acide sébacique sur lequel a été greffé de l'acide acrylique à raison de 22 parties d'acide pour 100 parties d'ester, avec 20 parties de méthacrylate de butyle et 30 parties de TiO₂ sur une plaque rigide de fibres de bois agglomérées PANATEX (Société CHAM AG), sur une épaisseur de 55 microns. On irradie avec un faisceau d'électrons d'une intensité de 4,5 mégarads par seconde.

- 25 Au lieu de panneaux en fibres de bois, on peut également décorer de manière satisfaisante des plaques d'ABS revêtues d'une couche de 40 microns d'épaisseur de 70 parties de glycidyl (β-glycidyloxy-n-propyl)-3-diméthyl-5,5-hydantoïne sur laquelle a été greffé de l'acide méthacrylique à raison de 50 parties d'acide pour 100 parties de produit glycidylque et 30 parties d'acrylate de butyle.

EXEMPLE 3 :

- 35 On pulvérise sur une plaque de céramique une solution constituée par 30 % d'ARALDITE[®] 488 N 40 dans 70 % de méthyl-éthyl-cétone. On sèche à l'air pendant 5 minutes à 70°C.

On applique sur la surface ainsi traitée une feuille de papier semblable à celle citée à l'exemple 1 et on chauffe l'ensemble dans une presse à 200°C pendant une minute.

On sépare ensuite immédiatement la plaque ainsi décorée du support provisoire, et on la laisse refroidir.

Les impressions obtenues sont vives, brillantes, résistantes aux solvants et laissent apparaître le fini du
5 matériau décoré.

On peut décorer de la même façon une plaque de verre ou d'ardoise, ou une dalle de ciment et aussi de béton.

REVENDEICATIONS

1.- Procédé de coloration de surfaces rigides revêtues ou à base de résines époxy, procédé caractérisé en ce qu'on met en contact le matériau à colorer rigide avec un support
5 provisoire portant un ou plusieurs colorants vaporisables ou sublimables dans un intervalle donné, et on chauffe l'ensemble dans cet intervalle de température pendant le temps nécessaire au transfert du ou des colorants du support provisoire à la surface à décorer, qu'on séparer ensuite du support provisoire.
10

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on sépare le support provisoire de la surface décorée avant que l'ensemble ait refroidi.

3.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé
15 par l'emploi d'un support provisoire en papier.

4.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé par l'emploi d'un support provisoire imprimé à l'aide d'encre anhydres.

5.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé
20 par l'emploi d'un support provisoire portant un dessin multicolore formé de colorants de la classe des colorants de dispersion.

6.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on effectue le transfert entre 140 et 300°C.
25

7.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on effectue le transfert entre 180 et 230°C.

8.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on imprime des revêtements transparents réalisés sur une surface métallique.

9.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé
30 par le fait qu'on imprime des revêtements transparents réalisés sur une surface en céramique.

10.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on imprime des revêtements transparents réalisés
35 sur une surface en bois.

11.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on imprime des revêtements transparents réalisés sur une surface en verre.

12.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on imprime des revêtements opaques pigmentés unis.

13.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on décore une surface courbe.

§ 14.- A titre de produits industriels nouveaux, les matériaux métalliques ou rigides revêtus ou constitués par des résines époxy et colorés par transfert à sec selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

10 15.- Supports provisoires selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, qui portent, en plus des matières colorantes à transférer, un ou plusieurs durcisseurs d'époxy transférables en même temps que les colorants.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.